

NON-AQUEOUS DISPERSION TYPE COLD CURING RESIN COMPOSITION

Patent number: JP2064110
Publication date: 1990-03-05
Inventor: SUZUKI TAKEHIRO; SATAKE JUN; TAMURA SHINICHI; TAKENAKA YOSHIKI; IDE KAZUHIKO
Applicant: TOYO INK MFG CO
Classification:
- **international:** C08F2/08; C08F30/08
- **europaean:**
Application number: JP19880215683 19880830
Priority number(s): JP19880215683 19880830

Report a data error here

Abstract of JP2064110

PURPOSE:To obtain the title specific having improved shelf stability, flexibility of coating film, etc., by polymerizing a vinyl monomer containing a hydrolyzable silyl group in a specific organic solvent in the presence of a specific resin-based dispersion stabilizer. **CONSTITUTION:**First a dispersion stabilizer (e.g., octyl acrylate) soluble in an organic solvent (e.g., heptane) which will not dissolve a polymer prepared by polymerizing a monomer and has preferably ≤ 8.3 solubility parameter is dissolved in the solvent, the solution is incorporated with a vinyl monomer (comprising methyl acrylate, etc., as other monomer) comprising 1-100wt.% vinyl monomer containing hydrolyzable silyl group and a polymerization initiator (e.g., azobisisobutyronitrile) and polymerization is carried out to give the aimed composition.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 平2-64110

⑪ Int. Cl.⁵

C 08 F 30/08
2/08

識別記号

MNU
MBB

庁内整理番号

8620-4 J
7107-4 J

⑬ 公開 平成 2 年(1990) 3 月 5 日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 7 頁)

⑭ 発明の名称 非水系分散型常温硬化性樹脂組成物

⑮ 特 願 昭63-215683

⑯ 出 願 昭63(1988) 8 月30日

⑰ 発 明 者 鈴木 健 弘 東京都中央区京橋 2 丁目 3 番13号 東洋インキ製造株式会社内

⑱ 発 明 者 佐 武 順 東京都中央区京橋 2 丁目 3 番13号 東洋インキ製造株式会社内

⑲ 発 明 者 田 村 信 一 東京都中央区京橋 2 丁目 3 番13号 東洋インキ製造株式会社内

⑳ 発 明 者 竹 中 義 彰 東京都中央区京橋 2 丁目 3 番13号 東洋インキ製造株式会社内

㉑ 出 願 人 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋 2 丁目 3 番13号

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

非水系分散型常温硬化性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1 加水分解性シリル基を有するビニル系単量体を 1 ～ 1 0 0 重量%含有するビニル系単量体を、該単量体を重合して得られた重合物を溶解しない有機溶剤中で、該溶剤に溶解する樹脂系分散安定剤の存在下、重合せしめてなることを特徴とする非水系分散型常温硬化性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は、可燃性と保存安定性に優れた非水系分散型常温硬化性樹脂組成物に関するものである。

(従来の技術)

従来から、アルコキシシリル基と結合したケイ素化合物は種々知られている。これらを用いた樹脂は加水分解性シリル基(アルコキシシリル基)により常温型硬化し、優れた耐久性のある硬化物を形成することから、塗料、コーティング剤、接着剤、接着剤、

シーラントおよびシランカップリング剤等に広く用いられている。しかしながら、かかる化合物は保存時、保存系内の微量の水とも反応し徐々に増粘する傾向にあり、上記のような用途にはしばしば不都合を生じる。従って、このような化合物は水の混入を極力抑えた状態で保存および使用されるが、それでもなお繰り返し使用する場合、これら配合物が含有する、あるいは表面に吸着した水分の混入は避けられない。また、硬化速度を速めるために硬化剤を添加する場合も、添加後直ちに使用しないとは短時間で皮張り、あるいは増粘およびゲル化してしまうという欠点があった。かかる理由から保存安定性の向上は実用上大きな問題となっている。

例えば、米国特許 4, 0 4 3, 9 5 3 号公報に示されるように加水分解性シリル基含有のビニル系樹脂にヒドロキシシリル基、カルボキシシリル基、アミド基等の活性水素を含む官能基を導入して密着性等の物性向上を図った例があるが、保存安定性が悪く、特にカルボキシシリル基を含む場合、重合中に増粘しゲル化してしまう。また、カルボン酸アミドを含む該化合物に安定剤として加水分解性エステル化合物およ

び／またはアルキルアルコールを加えたり（特開昭57-55953号公報）、硬化触媒としてメルカプタド型あるいはスルフィド型有機硫化合物を用いたり（特開昭57-63351号公報）して保存安定性を向上させている例もあるが、可塑性が悪くそれを改善するためのカルボキシル基などの導入は溶液型の常温硬化性塗料であるかぎり安定性の面で難しいという欠点があった。

一方、塗料全体の流れとして、省資源の面から組成物中の溶剤の含有量を少なくし、固形分を高濃度化したハイソリッド型塗料が好まれ、溶剤も大気汚染の問題からくる使用規制を考えると毒性が強い芳香族やエステルを多量に使用するより脂肪族系溶剤を溶媒に用いたハイソリッド化可能な非水分散型塗料が提示されている。さらに、水系のエマルジョンが0℃以下での施工が不可能なのに対し溶剤の選択によってそれが可能になることが利点である。しかしながら、これまで加水分解性シリル基含有樹脂を非極性溶剤に分散して保存安定性と可塑性を同時に満足させるという例はない。

（発明が解決しようとする課題）

本発明は、加水分解性シリル基を有するビニル系単量体を1〜100重量%含有するビニル系単量体を、該単量体を重合して得られた重合物を溶解しない有機溶剤中で、該溶剤に溶解する樹脂系分散安定剤の存在下、重合せしめてなる非水系分散型常温硬化性樹脂組成物に関する。

なお、加水分解性シリル基を有するビニル系単量体が1%未満では皮膜の耐久性が著しく低下する。また加水分解性シリル基を有するビニル系単量体単独（100%）でも重合でき、硬化性の高い皮膜が得られる。

本発明の分散安定剤としては、有機溶剤に溶解する樹脂であればよい。例えば下記の高分子化合物（ただし使用する有機溶剤中に一部または全部溶解し、かつ溶剤4.0以下のものが好ましい）があるが、必ずしも限定されるものではない。

（1）アクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステルなどのエチレン性不飽和モノマーを主成分とし、必要に応じて他のエチレン性不飽和モノマー（例えばヒドロキシル基、カルボキシル基などの親水性基を有するもの）を共重合した共重合体。

本発明は、溶剤に溶解する樹脂系分散安定剤の存在下、非極性有機溶剤中で非水分散型加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂を製造することにより、保存安定性に優れたカルボキシル基の導入も可能になる。かつその皮膜の可塑性が向上しただけでなく、ハイソリッド化と無公害化を達成し、さらに溶剤の選択によっては水系エマルジョンでは塗工できない寒冷地（氷点下）での施工可能な塗料を提供するものである。保存安定性と皮膜の可塑性が向上した理由は必ずしも明確ではないが、保存安定性は、おそらく反応性に富む加水分解性シリル基（アルコキシシリル基）が分散粒子内部に閉じ込められ反応性が抑えられるためと推察される。また可塑性が向上した理由は均一溶液重合では加水分解性シリル基が均一に共重合されるために皮膜化したときに脆さが生じるが、本発明の系では加水分解シリル基が粒子内に閉じ込められるので皮膜化したときに準一島構造によるブロック性のために可塑性が生じるものと推察される。

（発明の構成）

（課題を解決するための手段）

（2）アルキド樹脂、一般のオイル、あるいはオイルフリーアルキッド樹脂など。

（3）1,2-ヒドロキシステアリン酸などのようなヒドロキシル基を含有する脂肪族の自己縮合ポリエステルとアクリル酸グリシジルまたはメタクリル酸グリシジルとの付加反応物とアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルとを共重合して得られるグラフト重合体。

（4）アクリル酸オクタール、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸オクタール、メタクリル酸ラウリルまたはメタクリル酸ステアリルなどのようなアクリル酸またはメタクリル酸の長鎖アルキルエステルとアクリル酸またはメタクリル酸および必要に応じて他のビニルモノマーを共重合した後、その共重合体のカルボキシル基にアクリル酸グリシジルあるいはメタクリル酸グリシジルを反応させて得られる側鎖二重結合を有する重合体にアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルとを共重合して得られるグラフト重合体。

（5）アルキル化メラミン重合体（メラミン核が10核以上）。

(6) ポリブタジエン、ポリイソブレンなどにアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルをグラフト重合して得られるグラフト重合体。

なお、(1)～(6)の分散安定剤は必要に応じて併用することもできる。

本発明で使用可能な溶剤としては、単量体を重合して得られた重合物を溶解しない有機溶剤であり、好ましくは溶解度パラメーター8、3以下の有機液体である。例えば、ヘプタン、ヘキサン、オクタン、デカン、シクロヘキサジ、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、酢酸イソブチル、n-アミルアセテートなどがある。これらの中で特にメチルシクロヘキサンおよびエチルシクロヘキサンが、毒性、寒冷地(0℃以下)での塗工作業性、および塗工後の乾燥性の点で好適である。

本発明の加水分解性シリル基含有ビニル系単量体としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアロポキシシラン、ビニルトリアブトキシシラン、ビニルトリ(メトキシエトキシ)シラン、 γ -メタクリロキシエチルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシエチル

トリエトキシシラン、 γ -アクリロキシエチルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシエチルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン等があげられる。用いる加水分解性シリル基含有ビニル系単量体の量は、樹脂系分散安定剤の存在下、有機溶剤中で共重合するビニル系単量体群の内1～100重量%の使用が可能である。

本発明の樹脂系分散安定剤の存在下、例えば溶解度パラメーター8、3以下の有機溶剤中で共重合する。その他のビニル系単量体としては、以下の様な単量体がある。

(1) 炭素数1～18のアルキル基を有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸

n-ブチル、アクリル酸iso-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸トリデシル、アクリル酸ステアリル、およびアクリル酸シクロヘキシルなど、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸iso-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、およびメタクリル酸シクロヘキシルなど。

(2) 炭素数2～12のアルキル基を有するヒドロキシアルキルアクリレートおよびヒドロキシメタクリレート、例えばアクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸5-ヒドロキシミル、アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル、アクリル酸8-ヒドロキシオクタール、およびアクリル酸10-ヒドロキシデシルなど、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸5-ヒドロキシアミル、メタクリル酸

6-ヒドロキシヘキシル、メタクリル酸3-ヒドロキシオクタール、およびメタクリル酸10-ヒドロキシデシルなど。

さらに、他の置換基をアルキル基に導入しても良く、その例としてはアミノ基、エポキシ基、ハライド基、ニトリル基、およびアミド基などがあげられる。

(3) その他、例えばアクリロニトリル、スチレン、ビニルトルエン、メタアクリロニトリル、イタコン酸ジアルキルエステル、フマル酸ジアルキルエステル、アリールアルコール、アクリルクロライド、ビニルアセテート、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、メチルビニルケトンなどがある。

加水分解性シリル基を有する非水系分散樹脂組成物は、有機溶剤中において、あらかじめ合成した樹脂系分散安定剤の存在下に、加水分解性シリル基を含有するビニル系モノマーの重合を行うことにより、あるいは、また同有機溶剤中において加水分解性シリル基含有ビニル系モノマーの重合と同時に分散安定剤となるモノマーの重合を行うことにより製造す

ることができる。

一般に有機溶剤中に分散安定剤を溶解させた後、この溶液に加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂を得る際に用いる単量体溶液および重合開始剤を滴下することにより重合を行うのが良い。この際、合成条件を適宜に選択することによって固形分濃度および粘度を自由に炭化させることができる。

分散安定剤と分散粒子組成となる共重合させる加水分解性シリル基を有するビニル系単量体含むビニル系単量体群との比率は重量比 $95/5 \sim 30/70$ が好ましい。これより分散安定剤を多く用いると耐久性のある硬化物が得られにくくなる。少なくとも粒子がうまく乳化せず沈澱し保存安定性が悪く、炭層の硬化性および耐久性が低下する。

重合の際に用いる開始剤としては、一般の重合開始剤が用いられる。例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス2, 4-ジメチルパラロニトリル等のアゾビス化合物、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物も用いられる。本発明の加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂分散体を硬化させるにあたっては、硬化促進剤を使用してもしなく

てもよい。硬化促進剤を使用する場合はアルキルチタン酸塩、オクチル酸錫およびジブチル錫ラウレート等の如きカルボン酸の金属塩、ジブチルアミン、2-ヘキサート等の如きアミン塩ならびに他の酸性触媒および塩基性触媒が有効である。これらの硬化促進剤の添加量は該樹脂の固形分に対し $0.001 \sim 1.0$ 重量%未満で使用するのが好ましい。0.001%未満では硬化が遅く、また1.0%以上では硬化物の表面状態が悪くなる。また、加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂分散体を硬化させるにあたっては分散粒子を膨潤あるいは部分溶解させる良溶媒を使用時に添加してもよい。添加量は使用時の粘度、可使時間などにより随時変えることができる。良溶媒としてはアルコール系、セロソルブ系、ケトン系、エステル系、芳香族系などがあげられる。これは分散粒子が良溶媒により膨潤、部分溶解し粒子の形態が変化して加水分解性シリル基が分散媒に一部溶解して反応性が増加するためと推察される。

(作 用)

かくして得られた本発明の加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂分散体は、常温硬化性架橋基である

加水分解性シリル基を内包する樹脂粒子が溶液中に分散しているため保存安定性の向上と硬化性の向上を同時に達成でき、さらに該樹脂分散体からは従来の加水分解性シリル基含有樹脂に比べて可塑性に優れた皮膜が得られる。

本発明の加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂分散体は、常温または低温硬化が可能であることから塗料またはコーティング剤として有用である。実際、実施例で示す様に常温で速やかに硬化し表面光沢の優れた塗膜を与える。エチルシラケート等、加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂分散体組成物と共溶合可能な化合物を添加することにより表面硬度等の物性向上を計ることも可能である。また、現在塗料、コーティング剤として用いられる種々の樹脂とブレンドすることが可能であり、例えば、ラッカー系塗料、アクリルラッカー系塗料、熱硬化アクリル塗料、アルキッド塗料、メラミン塗料、エポキシ塗料等と適切な割合で使用することができる。現在用いられているこれらの塗料、コーティング剤の密着性、耐候性等の物性を向上させることができる。

本発明の加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂分散

分散体は、種々の充填剤、顔料等を混入することが可能であり、従来の溶液型加水分解シリル基含有ビニル系樹脂に比べても顔料分散性が優れている。充填剤、顔料としては、各種シリカ類、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化鉄、ガラス繊維等種々のものが使用可能である。

このようにして前記の用途だけでなく、航空機、建造物、自動車、ガラス等の被覆組成物、密封組成物および各種無機物の表面処理剤としても有用である。特に、防水処理剤として利用できる。

次に、本発明を具体的に実施例をもって説明する。

「分散安定剤の製造例」

製造例1

エチルシクロヘキサン500g、メタクリル酸2-エチルヘキシル340g、メタクリル酸イソブチル157g、アクリル酸2-ヒドロキシエチル3g、および過酸化ベンゾイル15gを溶解し、そのモノマー溶液の50%をフラスコに仕込み、窒素置換して加熱して90°Cになれば残りのモノマー溶液を2時間かけて滴下し攪拌しながら5時間反応させ固形分50重量%の透明な樹脂溶液を得た。

製造例2

エチルシクロヘキサン500g、メタクリル酸2-エチルヘキシル330g、メタクリル酸イソブチル157g、アクリル酸2-ヒドロキシルエチル13g、およびアゾビスイソブチロニトリル15gを溶解し、そのモノマー溶液の50%をフラスコに仕込み、窒素置換して加熱して90°Cになれば残りのモノマー溶液を2時間かけて滴下し攪拌しながら5時間反応させ固形分50重量%の透明な樹脂溶液を得た。

製造例3

エチルシクロヘキサン500g、メタクリル酸2-エチルヘキシル350g、メタクリル酸イソブチル137g、アクリル酸13g、およびアゾビスイソブチロニトリル15gを溶解し、そのモノマー溶液の50%をフラスコに仕込み、窒素置換して加熱して90°Cになれば残りのモノマー溶液を2時間かけて滴下し攪拌しながら5時間反応させ固形分50重量%の透明な樹脂溶液を得た。

実施例1

90°Cに加熱した製造例1で得られた樹脂溶液

2.5g、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン3.5gおよびアゾビスイソブチロニトリル3.5gの溶液を2時間かけて滴下し攪拌しながら90°Cで5時間反応させ固形分50重量%のミルク状白色樹脂分散物を得た。

比較例1

キシレン500g、メタクリル酸2-エチルヘキシル323g、メタクリル酸イソブチル149.15g、アクリル酸2-ヒドロキシルエチル2.85g、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン25gおよびアゾビスイソブチロニトリル15gを溶解し、そのモノマー溶液の50%をフラスコに仕込み、窒素置換して加熱して90°Cになれば残りのモノマー溶液を2時間かけて滴下し攪拌しながら5時間反応させ固形分50重量%の透明な樹脂溶液を得た。

比較例2

キシレン500g、メタクリル酸2-エチルヘキシル165g、メタクリル酸イソブチル78.5g、アクリル酸2-ヒドロキシルエチル16.5g、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1

950g中に、エチルシクロヘキサン25gに溶かした、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン25gおよびアゾビスイソブチロニトリル0.25gの溶液を2時間かけて滴下し攪拌しながら90°Cで5時間反応させ固形分50重量%の半透明の樹脂分散物を得た。

実施例2

90°Cに加熱した製造例2で得られた樹脂溶液500g中に、エチルシクロヘキサン250gに溶かしたアクリル酸エチル80g、メタクリル酸メチル35g、アクリル酸2-ヒドロキシルエチル10g、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン125gおよびアゾビスイソブチロニトリル2.5gの溶液を2時間かけて滴下し攪拌しながら90°Cで5時間反応させ固形分50重量%のミルク状白色樹脂分散物を得た。

実施例3

90°Cに加熱した製造例3で得られた樹脂溶液300g中に、エチルシクロヘキサン350gに溶かしたアクリル酸エチル227g、メタクリル酸メチル87g、アクリル酸2-ヒドロキシルエチル3

25g、アクリル酸エチル80g、メタクリル酸メチル35gおよびアゾビスイソブチロニトリル15gを溶解し、そのモノマー溶液の50%をフラスコに仕込み、窒素置換して加熱して90°Cになれば残りのモノマー溶液を2時間かけて滴下し攪拌しながら5時間反応させ固形分50重量%の透明な樹脂溶液を得た。

比較例3

キシレン500g、メタクリル酸2-エチルヘキシル105g、メタクリル酸イソブチル41.1g、アクリル酸2-ヒドロキシルエチル32.5g、アクリル酸3.9g、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン3.5g、アクリル酸エチル227g、メタクリル酸メチル87gおよびアゾビスイソブチロニトリル15gを溶解し、そのモノマー溶液の50%をフラスコに仕込み、窒素置換して加熱して90°Cになれば残りのモノマー溶液を2時間かけて滴下し攪拌しながら1時間後にゲル化した。

比較例4

キシレン500g、メタクリル酸2-エチルヘキシル105g、メタクリル酸イソブチル45.0g、

マクリル酸2-ヒドロキシエチル 32.5g,
 γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン3.
 5g, アクリル酸エチル22.7g, マタクリル酸メ
 チル8.7gおよびアゾビスイソプロチロニトリル15
 gを溶解し、そのモノマー溶液の50%をフラスコ
 に仕込み、窒素置換して加熱して90°Cになれば
 残りのモノマー溶液を2時間かけて滴下し攪拌しな
 がら5時間反応させ固形分50重量%の透明な樹脂
 溶液を得た。

以上の実施例1~3で得られた樹脂分散物および
 比較例1~4で得られた樹脂溶液80gに、硬化剤
 S t a n n J F - 9 B (三共有機株式会社製)の
 該溶剤15%溶液を8g加えて50°C, 200時
 間放置してその前後の25°Cにおける粘度を比較
 した。また、実施例1~3で得られた樹脂分散物お
 び比較例1~4で得られた樹脂溶液を軟鋼板に塗
 装してデュボン衝撃試験を行った。結果は表に示す。

以上の結果から、本発明の組成物は従来の溶液型
 の加水分解性シリル基含有ビニル系樹脂に比べて保
 存安定性および可溶性が改善されていることがわか
 る。

| | 保存安定性試験 (cps at 25°C) | | 鉛筆 硬度 | 皮膜伸度 (%) | 皮膜強度 (kg/cm ²) | デュボン衝撃試験 注4 | | | |
|------|--------------------------|----------------|----------|-------------|-------------------------------|-------------|----|----|----|
| | 初 期 | 50°C 200時間後 | | | | 0T | 1T | 2T | 3T |
| 実施例1 | 200 | 250 | H | 14.0 | 21 | × | △ | ○ | ○ |
| 実施例2 | 200 | 250 | 2H | 10.7 | 32 | × | △ | ○ | ○ |
| 実施例3 | 100 | 200 | H B | 2.0 | 12 | × | △ | ○ | ○ |
| 比較例1 | 150 | 20時間 でゲル化 | H | 5.5 | 4.5 | × | × | × | △ |
| 比較例2 | 200 | 10時間 でゲル化 | 2H | 5.1 | 5.0 | × | × | × | △ |
| 比較例3 | 重合中にゲル化 | | — | — | — | — | — | — | — |
| 比較例4 | 110 | 23時間 でゲル化 | H B | 4.5 | 11 | × | × | × | △ |

注1 J I S - 5400に準じる。

注2 皮膜の破断時の伸度(%)。

注3 皮膜の破断時の強度(kg/cm²)

注4 500gの荷重を30cmの高さから落下さ
 せたときの皮膜の破断状態を観察。

0T: 鋼板を折り曲げて試料とした場合。

1T~3T: 鋼板を折り曲げてその間に1枚~3
 枚の鋼板をはさんで試料とした場合。

第1頁の続き

⑨発 明 者 井 出 和 彦 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社
社内